

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

EXPRESS MAIL NO. EL791137169US

Applicant : Wan-Uk Choi, et al.
Application No. : N/A
Filed : June 11, 2001
Title : NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR
RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND
METHOD OF PREPARING THE SAME

Grp./Div. : N/A
Examiner : N/A

Docket No. : 45145/DBP/Y35



LETTER FORWARDING CERTIFIED
PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

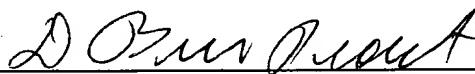
Post Office Box 7068
Pasadena, CA 91109-7068
June 11, 2001

Commissioner:

Enclosed is a certified copy of Korean patent Application No. 2000-33298, which was filed on June 16, 2000, the priority of which is claimed in the above-identified application.

Respectfully submitted,

CHRISTIE, PARKER & HALE, LLP

By 
D. Bruce Prout
Reg. No. 20,958
626/795-9900

DBP/aam
Enclosure: Certified copy of patent application



This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Industrial Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 33298 호
Application Number

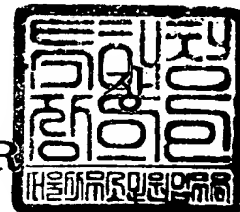
출원년월일 : 2000년 06월 16일
Date of Application

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s)



2000 년 08 월 18 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2000.06.16
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PREPARING SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-065833-7
【대리인】	
【성명】	이상헌
【대리인코드】	9-1998-000453-2
【포괄위임등록번호】	1999-065837-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최완욱
【성명의 영문표기】	CHOI, Wan Uk
【주민등록번호】	661109-1804351
【우편번호】	440-050
【주소】	경기도 수원시 장안구 영화동 334-5 16/7
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	심규윤
【성명의 영문표기】	SHEEM, Kyou Yoon
【주민등록번호】	690216-1674819
【우편번호】	330-210
【주소】	충청남도 천안시 두정동 극동아파트 111동 1004호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김상진
【성명의 영문표기】 KIM, Sang Jin
【주민등록번호】 731029-1068515
【우편번호】 330-300
【주소】 충청남도 천안시 성성동 산 24-1번지
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 류재율
【성명의 영문표기】 RYU, Jae Yul
【주민등록번호】 720116-1841017
【우편번호】 330-300
【주소】 충청남도 천안시 성성동 산 24-1번지
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 윤상영
【성명의 영문표기】 YOON, Sang Young
【주민등록번호】 640427-1912717
【우편번호】 330-300
【주소】 충청남도 천안시 성성동 산 24-1번지
【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정
 에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 김원호 (인) 대리인
 이상현 (인)

【수수료】

【기본출원료】 15 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 11 항 461,000 원
【합계】 490,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 음극 활물질은 흑연화 촉매 원소가 내부에 분산되어 있는 결정질 탄소를 포함한다. 상기 음극 활물질은 탄소 전구체에 흑연화 촉매 원소를 첨가하고, 상기 혼합물을 300 내지 600℃로 열처리하여 코크스화하고, 상기 코크스를 탄화하고, 상기 탄화물을 2800 내지 3000℃에서 흑연화하는 공정으로 제조된다.

이 제조 방법은 흑연화 촉매를 사용함에 따라 활물질의 흑연화도를 증가시킬 수 있고, 따라서 활물질의 리튬 이온 삽입/탈리량을 증가시킬 수 있으므로 방전 용량이 우수한 활물질을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 방법은 전해액과의 반응성이 적으므로 초기 충방전 효율이 우수한 활물질을 제조할 수 있다.

【색인어】

리튬이차전지, 음극활물질, 흑연화촉매, 프로필렌카보네이트, 방전용량, 충방전효율

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법{NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PREPARING SAME}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<1> [산업상 이용 분야]

<2> 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 상세하게는 높은 용량과 우수한 충방전 효율을 갖는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

<3> [종래 기술]

<4> 리튬 이차 전지의 음극 활물질로서 리튬 금속이 처음 사용되었으나, 충방전 과정에서 용량이 급격히 감소되고, 리튬이 석출되어 덴드라이트 상을 형성함에 따라 세퍼레이터가 파괴되므로 전지의 수명이 단축되는 문제점이 있었다. 이를 해결하기 위해 리튬 금속 대신 리튬 합금이 사용되었으나 리튬 금속을 사용할 때의 문제점을 크게 개선하지는 못하였다.

<5> 이후, 음극 활물질로서 리튬 이온을 인터칼레이션하고 디인터칼레이션할 수 있는 탄소계 물질이 주로 사용되고 있다. 이러한 탄소계 물질로는 결정질 탄소와 비정질 탄소가 있으며, 결정질 탄소로는 천연 흑연과 인조 흑연이 있다. 인조 흑연으로는 피치를

열처리하고, 메조페이스 구체를 추출하거나, 섬유 형태로 방사하여 안정화 처리후 탄화 및 흑연화한 메조페이스카본 마이크로비드나 탄소 섬유가 사용되고 있다. 이러한 형상의 인조 흑연은 충방전 효율은 높지만 방전 용량이 낮은 단점이 있다. 이와 달리, 천연 흑연은 충방전 용량은 비교적 크지만 전해액과의 반응성이 큼에 따라 충방전 효율이 낮고, 분말 입자의 형상이 판상이어서 고율 특성이 나쁘고 수명 특성이 저하되는 단점이 있다.

<6> 따라서, 인조 흑연과 천연 흑연의 장점을 모두 이용하기 위한 연구가 진행되고 있으나 아직 만족할만한 수준에 도달하지 못하고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<7> 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 용량이 크고, 충방전 효율이 우수한 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.

<8> 본 발명의 다른 목적은 전해액을 종류에 제한없이 사용할 수 있는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.

<9> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<10> 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 흑연화 촉매 원소가 내부에 분산되어 있는 결정질 탄소를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

<11> 본 발명은 또한 탄소 전구체에 흑연화 촉매 원소를 첨가하고; 상기 혼합물을 300 내지 600℃로 열처리하여 코크스화하고; 상기 코크스를 탄화하고; 상기 탄화물

을 2800 내지 3000℃에서 흑연화하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

<12> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<13> 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 흑연화 촉매 원소가 내부에 전체적으로 분산되어 있는 결정질 탄소를 포함한다. 상기 흑연화 촉매 원소로는 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 3A족, 3B족, 4A족, 4B족 반금속, 5A족 또는 5B족 원소를 하나 이상 사용할 수 있으며, 바람직하게는 Mn, Ni, Fe, Cr, Co, Cu, Mo 또는 W의 전이 금속, Na 또는 K의 알칼리 금속, Ca 또는 Mg의 알칼리 토금속, Sc, Y, La 또는 Ac의 3A족 반금속, B, Al 또는 Ga의 3B족 반금속, Ti 또는 V의 4A족 반금속, Si, Ge 또는 Sn의 4B족 반금속, V, Nb 또는 Ta의 5A족 원소 또는 P, Sb 또는 Bi의 5B족 원소를 하나 이상 사용할 수 있다.

<14> 본 발명의 음극 활물질에 함유된 흑연화 촉매 원소의 양은 전체 활물질 중량의 0.01 내지 22 중량% 이다. 흑연화 촉매 원소의 양이 0.01 중량%보다 작을 경우에는 최종 활물질의 흑연화도를 증가시키는 효과가 미미할 뿐만 아니라 표면 구조 개조가 덜 일어나게 되어 초기 충방전 효율 향상이 미미하며, 22 중량%를 초과하는 경우에는 첨가 금속의 이종(異種) 화합물이 형성되어 리튬 이온의 이동을 방해하므로 바람직하지 않다. 보다 바람직하게는, 상기 촉매 원소 중 B를 전체 활물질 중량의 0.01 내지 12 중량% 포함하고, B를 제외한 나머지 촉매 원소, 즉 Mn, Ni, Fe, Cr, Co, Cu 또는 Mo의 전이 금속, Na 또는 K의 알칼리 금속, Ca 또는 Mg의 알칼리 토금속, Sc, Y, La 또는 Ac의 3A족 반금속, Al 또는 Ga의 3B족 반금속, Ti 또는 V

의 4A족 반금속, Si, Ge 또는 Sn의 4B족 반금속 또는 P, Sb 또는 Bi의 5B족 원소 중 하나 이상을 0.01 내지 10 중량% 포함한다. 이와 같이, 음극 활물질이 B을 반드시 포함하면, 보론이 흑연화 공정에서 억셉터(acceptor)로 작용할 수 있어, 초기 리튬 삽입 반응시 전자 전달 반응을 빨리 할 수 있는 장점이 있다.

<15> 본 발명에 있어서, 흑연화 촉매 원소는 고온에서 원자들의 활동성이 증가하므로 탄소 내부로 확산되거나, 열역학적인 측면에서 에너지(Free energy) 상태가 변화되어 카바이드 형성(carbide formation) 또는 카바이드 분해 등의 메카니즘을 통하여 탄소의 결정화도를 증가시켜 리튬 이온의 탈리/삽입량을 증가시킬 수 있다. 또한, 흑연화 촉매 원소가 포함됨에 따라 전해액과의 부반응을 감소시킬 수 있다.

<16> 이하, 상술한 구성을 갖는 본 발명의 음극 활물질을 제조하는 방법을 상세하게 설명한다.

<17> 탄소 전구체에 흑연화 촉매 원소 또는 그의 화합물을 첨가한다.

<18> 상기 첨가 방법은 탄소 전구체에 흑연화 촉매 원소 또는 그의 화합물을 고상으로 첨가하여 실시할 수도 있고, 액상으로 첨가하여 실시할 수도 있다. 흑연화 촉매 원소 또는 그의 화합물 용액에서 용매로는 물, 유기 용매 또는 그의 혼합물을 사용할 수 있다. 유기 용매로는 에탄올, 이소프로필 알콜, 톨루엔, 벤젠, 헥산, 테트라하이드로퓨란 등을 사용할 수 있다. 흑연화 촉매 원소 또는 그의 화합물 용액의 농도는 균일 혼합이 가능한 정도의 농도가 바람직하며, 흑연화 촉매 원소 또는 그의 화합물의 농도가 과도하게 낮으면 용매의 건조 및 균일 혼합에 문제가 있으며, 과도하게 높은 경우는 흑연화 촉매 원소 등의 화합물이 묻쳐 탄소와 반응이 곤란하다는 문제점이 있다.

- <19> 액상을 사용한 첨가 방법은 흑연화 촉매 원소 또는 그의 화합물 용액과 탄소 전구체를 기계적으로 혼합하거나, 분무 건조(spray drying)하거나, 분무 열분해(spray pyrolysis)하거나, 냉동 건조(freeze drying)하여 실시할 수 있다.
- <20> 상기 첨가 공정에서 흑연화 촉매의 첨가량은 탄소 전구체 중량의 0.01 내지 22 중량%인 것이 바람직하며, 흑연화 촉매 원소 화합물을 사용하는 경우에도, 그 화합물에 함유되어 있는 촉매 원소의 중량을 계산하여 촉매 원소가 탄소 전구체 중량의 0.01 내지 22 중량%가 되도록 첨가하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 촉매 원소 중 B를 탄소 전구체 중량의 0.01 내지 12 중량%로 첨가하고, B를 제외한 다른 촉매 원소 하나 이상을 0.01 내지 10 중량%의 양으로 첨가한다.
- <21> 상기 흑연화 촉매 원소로는 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 3A족, 3B족, 4A족, 4B족 반금속, 5A족 또는 5B족 원소를 하나 이상 사용할 수 있으며, 바람직하게는 Mn, Ni, Fe, Cr, Co, Cu 또는 Mo의 전이 금속, Na 또는 K의 알칼리 금속, Ca 또는 Mg의 알칼리 토금속, Sc, Y, La 또는 Ac의 3A족 반금속, B, Al 또는 Ga의 3B족 반금속, Ti 또는 Zr의 4A족 반금속, Si, Ge 또는 Sn의 4B족 반금속, V, Nb 또는 Ta의 5A족 원소 또는 P, Sb 또는 Bi의 5B족 원소를 하나 이상 사용할 수 있다. 상기 흑연화 촉매 원소의 화합물로는 흑연화 촉매 원소를 포함하기만 하면 어떠한 화합물도 사용할 수 있으며, 그 예로 산화물, 질화물, 탄화물, 황화물, 수산화물 등일 수 있다.
- <22> 상기 탄소 전구체로는 석유계, 석탄계 탄소 원료 또는 수지계 탄소를 열처리하여 제조된 석탄계 핏치, 석유계 핏치 또는 메조페이스 핏치 또는 타르를 사용할 수 있다.
- <23> 얻어진 혼합물을 250 내지 450℃로 2 내지 10시간 동안 열처리하여 휘발성분과 CO

2 등의 발생 가스를 제거한 후 450 내지 650℃로 1 내지 6시간 동안 열처리하여 코크스를 제조한다.

<24> 상기 코크스를 800 내지 1200℃로 2 내지 10시간 동안 열처리하여 탄화물을 제조한다.

<25> 제조된 탄화물을 2800 내지 3000℃에서 0.1 내지 10시간 동안 비활성 분위기나 공기 차단(air sealing) 분위기 하에서 열처리한다. 본 발명에서 흑연화 촉매 원소를 사 용함에 따라, 이 열처리 공정에서 결정화도가 증가된 결정질 탄소를 제조할 수 있다. 또한, 이 열처리 단계에서 흑연화 촉매 원소의 화합물에서 흑연화 촉매 원소만이 남게 되어, 최종 음극 활물질의 내부에는 흑연화 촉매 원소만이 잔존하게 된다. 아울러, 이 열처리 단계에서 흑연화 촉매 원소 또는 그의 화합물이 일부 휘발되어 최종 음극 활물질 내부에는 흑연화 촉매 원소 또는 그의 화합물에서 기인한 원소의 함량이 투여량보다 줄 어들 수 있다.

<26> 상술한 바와 같이, 탄화물을 2800 내지 3000℃에서 열처리 단계를 실시하면 (002) 면의 $\text{CuK}\alpha$ X-선 회절 강도에 대한 (110)면의 X-선 회절 강도비인 $I(110)/I(002)$ 가 0.04 이하의 음극 활물질이 얻어진다. X-선 회절 강도비가 작을수록 용량이 증가되며, 고용 량인 천연 흑연의 경우 0.04 이하 정도의 X-선 회절 강도비를 갖는다. 따라서, 본 발명 의 음극 활물질은 높은 용량을 갖는 전지를 제공할 수 있다.

<27> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<28> (실시예 1)

- <29> 콜타르 핏치에 보론산을 첨가하였다. 이때 보론산 첨가량은 핏치 중량의 7 중량%로 하였다. 상기 혼합물을 질소 분위기의 반응기에서 교반시키면서 300℃로 3시간 열처리하여 휘발 성분과 CO₂ 등의 발생 가스를 제거한 후 재차 600℃로 열처리하여 코크스로 만들었다.
- <30> 제조된 코크스를 1000℃로 2시간 탄화시킨 후, 얻어진 탄화물을 2800℃의 비활성 분위기로 흑연화하여 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하였다.
- <31> 제조된 음극 활물질 분말을 폴리비닐리덴 플루오라이드 결합제와 N-메틸피롤리돈 용매를 혼합하여 슬러리를 만들고 이를 구리 호일에 얇게 도포하고 건조하여 극판으로 제조하였다. 제조된 극판과 세퍼레이터, 리튬 금속을 대극으로 사용하여 2016 타입 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로는 1몰 LiPF₆를 포함하는 에틸렌 카보네이트/디메틸 카보네이트/프로필렌 카보네이트를 사용하였다.
- <32> (실시예 2)
- <33> 보론산 대신 산화티타늄을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- <34> (실시예 3)
- <35> 보론산 대신 산화 니켈을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- <36> (실시예 4)
- <37> 보론산 7 중량%와 산화티타늄 7 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<38> (실시예 5)

<39> 보론산 7 중량%와 산화니켈 7 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<40> (실시예 6)

<41> 보론산 7 중량%와 산화망간 7 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<42> (실시예 7)

<43> 보론산 7 중량%와 산화바나듐 7 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<44> (실시예 8)

<45> 보론산 7 중량%와 산화알루미늄 7 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<46> (비교예 1)

<47> 콜타르 찢치를 질소 분위기의 반응기에서 교반시키면서 300℃로 3시간 처리하여 휘발 성분과 CO₂ 등의 발생 가스를 제거한 후, 재차 600℃로 열처리하여 코크스로 만들었다.

<48> 제조된 코크스를 1000℃로 2시간 탄화시킨 후, 얻어진 탄화물을 2800℃의 비활성 분위기로 흑연화하여 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 얻었다.

<49> 제조된 음극 활물질을 이용하여 상기 실시예 1과 동일하게 2016 타입 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<50> (비교예 2)

<51> 메조페이스카본 마이크로비드 분말을 이용하여 상기 실시예 1과 동일하게 2016 타입 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<52> 상기 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 2의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지의 방전 용량, 충방전 효율 및 $I(110)/I(002)$ 를 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<53> 【표 1】

	방전 용량[mAh/g]	충방전 효율[%]	$I(110)/I(002)$
실시예 1	342	91.2	0.014
실시예 2	320	93.6	0.032
실시예 3	321	90.2	0.025
실시예 4	342	93.1	0.015
실시예 5	340	92.3	0.018
실시예 6	345	92.5	0.011
실시예 7	340	93.0	0.016
실시예 8	350	92.7	0.009
비교예 1	302	91.5	0.043
비교예 2	305	93	0.041

<54> 상기 표 1에 나타낸 것과 같이, 실시예 1 내지 8의 전지 효율은 비교예 1 내지 2의 전지와 비슷하게 나타났으나, 방전 용량은 비교예 1 내지 2의 전지보다 우수함을 알 수 있다. 이는 실시예 1 내지 8의 활물질의 $I(110)/I(002)$ 가 고용량인 천연 흑연과 유사한 0.04 이하의 값을 갖음에 따른 것으로 생각된다.

【발명의 효과】

<55> 본 발명의 음극 활물질 제조 방법은 흑연화 촉매를 사용함에 따라 활물질의 흑연화도를 증가시킬 수 있고, 따라서 활물질의 리튬 이온 삽입/탈리량을 증가시킬 수 있으므로

로 방전 용량이 우수한 활물질을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 방법은 전해액
과의 반응성이 적으므로 초기 충방전 효율이 우수한 활물질을 제조할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

흑연화 촉매 원소가 내부에 분산되어 있는 결정질 탄소를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 흑연화 촉매 원소는 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 3A족, 3B족, 4A족, 4B족의 반금속과 5A족 및 5B족 원소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 물질인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 상기 전이 금속은 Mn, Ni, Fe, Cr, Co, Cu 및 Mo로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되고, 상기 알칼리 금속은 Na 및 K로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되며, 상기 알칼리 토금속은 Ca 및 Mg로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되며, 상기 반금속은 Sc, Y, La 및 Ac로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 3A족 반금속, B, Al 및 Ga로 이루어진 군에서 선택되는 3B족 반금속, Ti 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 4A족 반금속 및, Si, Ge 및 Sn로 이루어진 군에서 선택되는 4B족 반금속으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되고, 상기 5A족 원소는 V, Nb 및 Ta로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 것이며, 상기 5B족 원소는 P, Sb 및 Bi로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 흑연화 촉매 원소의 양은 전체 활물질 중량의 0.01 내지 22 중량%인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질은 B를 0.01 내지 10 중량% 포함하고, Mn, Ni, Fe, Cr, Co, Cu 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속, Na 또는 K인 알칼리 금속, Ca 또는 Mg인 알칼리 토금속, Sc, Y, La 및 Ac로 이루어진 군에서 선택되는 3A족 반금속, B, Al 및 Ga로 이루어진 군에서 선택되는 3B족 반금속, Ti 또는 Zr인 4A족 반금속 및 Si, Ge 및 Sn로 이루어진 군에서 선택되는 4B족 반금속으로 이루어진 군에서 선택되는 반금속, V, Nb 및 Ta로 이루어진 군에서 선택되는 5A족 원소, P, Sb 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 5B족 원소로 이루어진 군에서 선택되는 원소들 중에서 하나 이상을 0.01 내지 10 중량% 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질의 (002)면과 (110)면에 의한 X-선 회절 강도 비인 $I(110)/I(002)$ 가 0.04 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 7】

탄소 전구체에 흑연화 촉매 원소를 첨가하고;

상기 혼합물을 300 내지 600℃로 열처리하여 코크스화하고;

상기 코크스를 탄화하고;

상기 탄화물을 2800 내지 3000℃에서 흑연화하는

공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 8】

제 7 항에 있어서, 상기 흑연화 촉매 원소는 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 3A족, 3B족, 4A족, 4B족의 반금속과 5A족 및 5B족 원소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 물질인 제조 방법.

【청구항 9】

제 8 항에 있어서, 상기 전이 금속은 Mn, Ni, Fe, Cr, Co, Cu 및 Mo로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되고, 상기 알칼리 금속은 Na 및 K로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되며, 상기 알칼리 토금속은 Ca 및 Mg로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되며, 상기 반금속은 Sc, Y, La 및 Ac로 이루어진 군에서 선택되는 3A족 반금속, B, Al 및 Ga로 이루어진 군에서 선택되는 3B족 반금속, Ti 또는 Zr의 4A족 반금속 및, Si, Ge 및 Sn로 이루어진 군에서 선택되는 4B족 반금속으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되고, 상기 5A족 원소는 V, Nb 및 Ta로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 것이며, 상기 5B족 원소는 P, Sb 및 Bi로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 것인 제조 방법.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서, 상기 흑연화 촉매 원소는 B를 포함하고, Mn, Ni, Fe, Cr, Co, Cu 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속, Na 또는 K인 알칼리 금속, Ca 또는 Mg인 알칼리 토금속, Sc, Y, La 및 Ac로 이루어진 군에서 선택되는 3A족 반금속, B, Al 및 Ga로 이루어진 군에서 선택되는 3B족 반금속, Ti 또는 Zr의 4A족 반금속 및 Si, Ge 및

Sn로 이루어진 군에서 선택되는 4B족 반금속으로 이루어진 군에서 선택되는 반금속, V, Nb 및 Ta로 이루어진 군에서 선택되는 5A족 원소, P, Sb 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 5B족 원소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 것인 제조 방법.

【청구항 11】

제 7 항에 있어서, 상기 흑연화 촉매 원소의 첨가량은 상기 탄소 전구체 중량의 0.01 내지 22 중량%인 제조 방법.